

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-333433

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

G02B 5/30

G02F 1/1335

(21)Application number : 06-126522

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1994

(72)Inventor : NISHIURA YOSUKE

(54) OPTICAL COMPENSATING SHEET AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially obtain an optical compensating sheet capable of considerably widening the angle of the field of view of a TN type liquid crystal display device and to improve the adhesion of a transparent-polymer film so that the sheet is obtd.

CONSTITUTION: At least an oriented film is formed on a transparent polymer film and a discoid compd. is preferentially oriented so that the normal direction of the discoid face of the discoid compd. coincides with a direction inclined from the normal direction of the polymer film by 5-85°. At this time, at least one adhesion improving layer is formed between the polymer film and the oriented film. The objective optical compensating sheet is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2747789

[Date of registration]

20.02.1998

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-333433

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30				
G 0 2 F 1/1335	5 1 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-126522

(22) 出願日 平成6年(1994)6月8日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西浦 陽介

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 光学補償シート及びそれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 TN型LCDの視野角を格段に広げることのできる光学補償シートを工業的に提供する事であり、そのために透明高分子フィルムの密着を改良する事である。

【構成】 透明高分子フィルム上に少なくとも配向膜を形成した後、該フィルムの法線方向から、5°ないし85°傾斜した方向に円盤状化合物の円盤面の法線方向がある様に、該円盤状化合物を優先配向させた光学補償シートであって、該高分子フィルムと配向膜との間に少なくとも一層の密着改良層を形成した光学補償シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子フィルム上に少なくとも配向膜を形成した後、該フィルムの法線方向から、 5° ないし 85° 傾斜した方向に円盤状化合物の円盤面の法線方向がある様に、該円盤状化合物を優先配向させた光学補償シートであって、該高分子フィルムと配向膜との間に

$$\text{式(1)} \quad 10 \leq \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d \leq 600 \quad (\text{nm})$$

【請求項3】 2枚の電極基盤間にツイストネマチック液晶を挟持してなる液晶セルと、その両側に配置された2枚の偏光板と、前記液晶セルと前記偏光板の間に少なくとも1枚の光学補償シートを備えた液晶表示素子において、該光学補償シートが請求項1ないし2記載の光学補償シートであることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学補償シートに関し、特にTN型液晶表示素子のコントラスト及び表示色の視角特性を改善するために有用な光学補償シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点をもった液晶表示素子に変換されてきている。現在普及している液晶表示素子（以下LCDと称す）の多くは、ねじれネマチック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方式としては、複屈折モードと旋光モードとの2つの方式に大別できる。

【0003】 複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列のねじれ角が 90° 以上ねじれたもので、急峻な電気光学特性を持つため、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）が無くても単純なマトリクス状の電極構造で時分割駆動により大容量の表示が得られる。しかし、この複屈折モードを用いたLCDは応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持っているため、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCDなど）の表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0004】 TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が 90° ねじれた旋光モードの表示方式（TN型液晶表示素子）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白色表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較して高画質化には最も有力な方式である。しかし、ねじれネマチック液晶を用いているため、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題があり、CRTの表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0005】 特開平4-229828号、特開平4-258923号公報などに見られるように、一対の偏光板

少なくとも一層の密着改良層を形成することを特徴とする光学補償シート。

【請求項2】 該透明高分子フィルムが固有複屈折値が0.05以下である素材からなり、面内の主屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の主屈折率 n_z が式(1)であることを特徴とする請求項1記載の光学補償シート。

とTN型液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって視野角を拡大しようとする方法が提案されている。上記特許公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルに対して、垂直な方向に位相差がほぼゼロのものであり、真正面からはなんら光学的な作用を及ぼさず、傾けたときに位相差が発現し、液晶セルで発現する位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によってもLCDの視野角はまだ不十分であり、更なる改良が望まれている。特に、車載用や、CRTの代替として考えた場合には、現状の視野角では全く対応できないのが実状である。

【0006】 また、特開平4-366808号、特開平4-366809号公報では、光学軸が傾いたカイラルネマチック液晶を含む液晶セルを位相差フィルムとして用いて視野角を改良しているが、2層液晶方式となりコストが高く、非常に重いものとなっている。更に特開平4-113301号、特開平5-80323号公報に、液晶セルに対して、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、一軸性のポリカーボネートを斜めにスライスして用いるため、大面積の位相差フィルムを、低コストでは得難いという問題点があった。また特開平5-157913号、EP0576304A1公報に、ポリカーボネートに特殊な延伸を行なうことにより、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、やはり、大面積の位相差フィルムを低コストで得ることは難しい。

【0007】 また、特開平5-215921号公報においては一対の配向処理された基板に硬化時に液晶性を示す棒状化合物を挟持した形態の複屈折板によりLCDの光学補償をする案が提示されているが、この案では従来から提案されているいわゆるダブルセル型の補償板と何ら変わることがなく、大変なコストアップになり事実上大量生産には向かない。さらに棒状化合物を使用する限りは、後に述べる光学理由によりその複屈折板ではTN型LCDの全方位視野角改善は不可能である。また、特開平3-9326号、及び特開平3-291601号公報においては配向膜が設置されたフィルム状基盤に高分子液晶を塗布することによりLCD用の光学補償板とする案が記載されているが、この方法では分子を斜めに配向させることは不可能であるため、やはりTN型LCDの全方位視野角改善は不可能である。

【0008】 そこで、本発明者らは円盤状化合物を含む層を面配向性の透明フィルム上に設けた配向膜上に配向

させた光学補償シートを發明し、特願平5-236539号において出願した。この光学補償シートにおいては、円盤状化合物が傾斜配向したモノドメイン構造をとることによる、光軸が傾斜した負の一軸性の光学特性と、透明フィルムの面配向性による、光軸が法線方向にある負の一軸性の光学特性との相乗効果により、全体として、光軸は持たないがレターデーションの絶対値について極小値が存在し、その方向が光学補償シートの法線方向から傾斜した光学特性を有しており、従来から提案されているTFT用光学補償シートと比べて全方向にわたり視野角をさらに改良することができる。しかしながら、該光学補償フィルムを光学異方素子として液晶表示素子に用いる際、配向膜と該透明高分子フィルムとの間の密着不良に伴う剥がれや割れが発生するという問題もあった。

【0009】

【發明が解決しようとする課題】従って、本發明の目的

$$\text{式(1)} \quad 10 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \leq 600 \quad (\text{nm})$$

(3) 2枚の電極基盤間にツイストネマチック液晶を挟持してなる液晶セルと、その両側に配置された2枚の偏光板と、前記液晶セルと前記偏光板の間に少なくとも1枚の光学補償シートを備えた液晶表示素子において、該光学補償シートが(1)ないし(2)の光学補償シートであることを特徴とする液晶表示素子。

によって達成された。

【0011】以下、本發明の有用性を説明する。まず、光学的有用性を図面を用いてTN型LCDを例にとり説明する。図1、図2は、液晶セルにしきい値電圧以上の十分な電圧を印加した場合の液晶セル中を伝搬する光の偏光状態を示したものである。コントラストの視野角特性には、特に電圧印加時の光の透過率特性が大きく寄与するため、電圧印加時を例にとり説明する。図1は、液晶セルに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。自然光L0が偏光軸PAをもつ偏光板Aに垂直に入射したとき、偏光板Aを透過した光は、直線偏光L1となる。

【0012】TN型液晶セルに十分に電圧を印加した時の液晶分子の配列状態を、概略的に1つの液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCのようになる。液晶セル中の液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCの分子長軸が光の進路と平行な場合、入射面(光の進路に垂直な面内)での屈折率の差が生じないので、液晶セルを透過しても直線偏光のまま伝搬する。偏光板Bの偏光軸PBを偏光板Aの偏光軸PAと垂直に設定すると、液晶セルを透過した直線偏光L2は偏光板Bを透過することができず暗状態となる。

【0013】図2は、液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。入射光の自然光L0が斜めに入射した場合偏光板Aを透過した偏光L1はほぼ直線偏光になる。(実際の場合偏光板の特性により

はTN型LCDの視野角を格段に広げることのできる光学補償シートを工業的に提供する事であり、そのために透明高分子フィルムと配向膜との間の密着を改良する事である。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題は、(1)透明高分子フィルム上に少なくとも配向膜を形成した後、該フィルムの法線方向から、5°ないし85°傾斜した方向に円盤状化合物の円盤面の法線方向がある様に、該円盤状化合物を優先配向させた光学補償シートであって、該高分子フィルムと配向膜との間に少なくとも一層の密着改良層を形成することを特徴とする光学補償シート。

(2)該透明高分子フィルムが固有複屈折値が0.05以下である素材からなり、面内の主屈折率nx、ny及び厚み方向の主屈折率nzが式(1)であることを特徴とする前記(1)記載の光学補償シート。

楕円偏光になる)。この場合、液晶の屈折率異方性により液晶セルの入射面において屈折率の差が生じ、液晶セルを透過する光L2は楕円偏光しており偏光板Bでは完全に遮断されない。この様に、斜方入射においては暗状態での光の遮断が不十分となり、コントラストの大幅な低下を招き好ましくない。

【0014】本發明は、この様な斜方入射におけるコントラストの低下を防ぎ視角特性を改善できる光学補償シートを工業的に提供しようとするものである。図3に本發明により製造される光学補償シートの使用例を示した。偏光板Aと液晶セルTNCとの間に、液晶セルの法線方向から傾いた方向にレターデーションの絶対値の極小値を持つ光学補償シートRF1が配置されている。この光学補償シートRF1はこの方向に対して光の入射する角度が大きくなる程位相差が大きくなる複屈折体である。また、偏光板Bと液晶セルTNCとの間に、光学補償シートRF1と同様の光学特性を持つ光学補償シートRF2が配置されている。この様な構成の液晶表示素子に図2の場合と同様に自然光L0が斜方入射すると以下に述べる光学変調が起こる。まず、偏光板Aによって直線偏光L1にされ、光学異方素子RF1を透過するときに位相遅延作用によって楕円偏光L3に変調される。次に液晶セルTNCを通ると逆位相の楕円偏光L4に変調され、更に光学異方素子RF2を透過すると位相遅延作用によって元の直線偏光L5に戻される。こうした作用によって、自然光L0は種々の斜方入射においても同一な透過率が得られる様になり、視角依存性のない高品位な表示が可能な液晶表示素子を得る事ができる。

【0015】本發明の光学補償シートによって、液晶表示素子の視野角を大幅に向上できたことについては以下のように推定している。TN-LCDの多くは、ノーマリーホワイトモードが採用されている。このモードで

は、視角を大きくすることに伴って、黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を招いていることになる。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時TN液晶セル内の液晶分子は図4(a)のモデルのように並んでいる。この液晶分子の配列を三軸屈折率がほぼ等しい複数の屈折率楕円体で近似すると図4(b)の様になり、TN液晶セルは光学軸がセルの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体2枚と該法線方向と光学軸が同じ方向を向いた正の一軸性光学異方体2枚、合計4枚の積層体とみなすことができる。

【0016】液晶セルが正の一軸性光学異方体4枚の積層体とみなせるのであれば、それを補償するためには該積層体と同じ光軸傾斜角の組み合わせからなる負の一軸性光学異方体4枚を使うのが好ましい。本発明の場合、光学軸がセルの表面に対する法線方向から若干傾いた負の一軸性光学異方体として円盤状化合物層が作用してお

り、光学軸がセルの表面に対する法線方向と同じ方向を向いた負の一軸性光学異方体として面配向性ベースフィルムが作用していることになる。このような理由から本発明における負の一軸性光学異方体積層体によって大幅な視野角特性改善がなされたものと推定する。

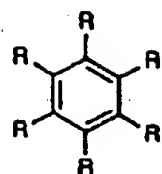
【0017】また円盤状化合物として特定のディスコティック液晶を選べばディスコティック液晶相は配向状態のまま固化させるとディスコティック液晶相・固相転移温度以下ではその構造が安定に保たれるので、この光学異方体は熱的にも安定である。

【0018】本発明におけるディスコティック液晶とは、下記に列挙するようなものであるが、分子自身が負の一軸性をもち且つ斜め配向膜により基板面に対して斜めに光軸が配向するものであれば、とくに下記物質に限定されるものではない。

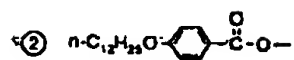
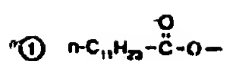
【0019】

【化1】

TE-1



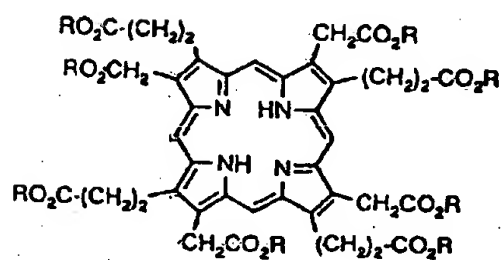
R11,



または、



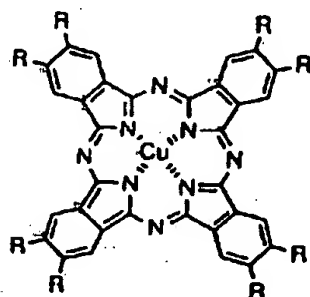
TE-2



R11,



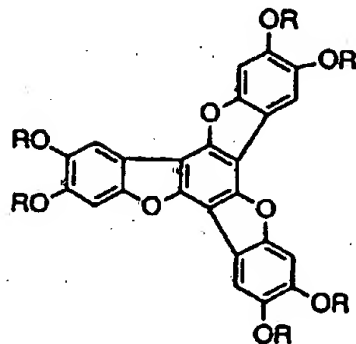
TE-3



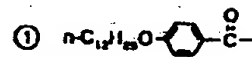
R12,



TE-4



R12,



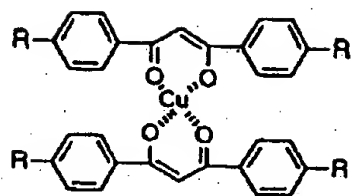
または、



[0020]

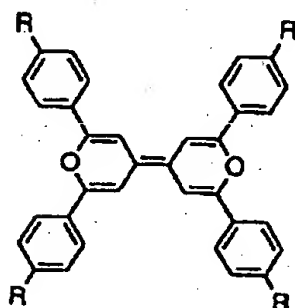
[化2]

TE-5



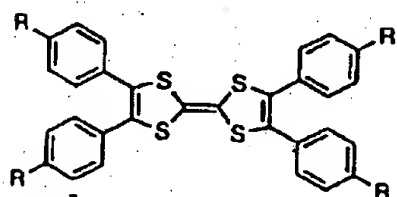
Rは、
 $n-C_{10}H_{21}-$

TE-6



Rは、
 $n-C_8H_{17}-$

TE-7

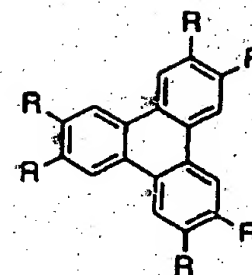


Rは、
 $n-C_{10}H_{20}O-$

[0021]

[化3]

TE-8



Rは、

① $n-CmH_{2m+1}O-$ $(m=2,3,\dots,15)$

または

② $n-C_8H_{17}-\overset{O}{\parallel}C-O-$

または

③ $n-C_8H_{17}O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{O}{\parallel}C-O-$

または

④ $n-C_7H_{15}O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{O}{\parallel}C-O-$

または

⑤ $n-C_9H_{19}O-\text{C}_6\text{H}_3-\overset{O}{\parallel}C-O-$

または

⑥ $n-CmH_{2m+1}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{O}{\parallel}C-O-$
 $(m=7,8,9,10)$

または

⑦ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-O-CmH_{2m}-O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{O}{\parallel}C-O-$
 $(m=4,5,\dots,10)$

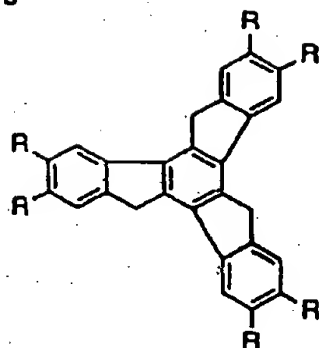
または

⑧ $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{O}{\parallel}C-O-CmH_{2m}-O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{O}{\parallel}C-O-$
 $(m=4,5,\dots,10)$

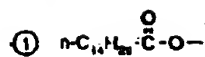
[0022]

[化4]

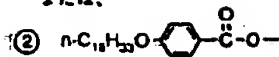
TE-9



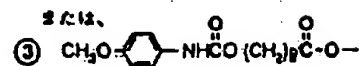
Rは、



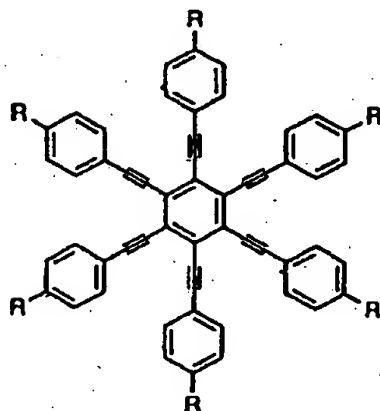
または、



または、



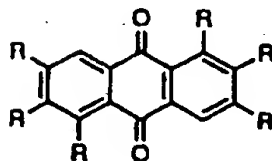
TE-10



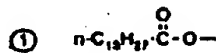
Rは、



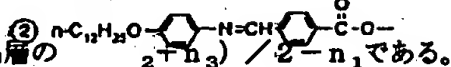
TE-11



Rは、



または、



【0023】本発明におけるディスコティック液晶層の負の一軸性とは、該液晶層の3軸方向屈折率を、その値が小さい順に n_1 、 n_2 、 n_3 としたとき、 $n_1 < n_2 = n_3$ の関係を有するものである。従って光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。ただし、 n_2 と n_3 の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。具体的には、

$$|n_2 - n_3| / |n_2 - n_1| \leq 0.2$$

であれば実用上問題はない。また、TFT、TN型液晶セルの視野角特性を大幅に改良する条件としては、該液晶層の光学軸はシート面の法線方向からの傾き β が5度～50度であることが好ましく、10度～40度がより好ましい。更に、該液晶層の厚さを a としたとき、

$$50 \leq \Delta n' \cdot a \leq 300 \quad (\text{nm})$$

の条件を満足することが好ましい。但し、 $\Delta n' = (n$

【0024】次に本発明における配向膜について説明する。単純に基板表面をラビング処理し、その上に塗設するだけで有効な配向が得られるディスコティック液晶・基板の組み合わせもあるが、最も汎用性が高い方法は配向膜を使う方法である。配向膜としては、無機物斜方蒸着膜、或いは特定の有機高分子膜をラビングした配向膜がこれにあたる。また、アゾベンゼン誘導体からなるLB膜のように光により異性化を起こし、分子が方向性を持って均一に配列する薄膜などもこれにあてはまる。有機配向膜としては代表的なものとしてポリイミド膜がある。これはポリアミック酸（例えば、日産化学（株）製SE-7210）を基板面に塗布し100℃から300℃で焼成後ラビングすることにより、円盤状化合物を配向させることができる。また、アルキル鎖変性系ポバ

ール（例えば、クラレ（株）製MP203、同R1130など）の塗膜ならば焼成は必要なく、ラビングするだけで該配向能が付与できる。その他、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、など疎水性表面を形成する有機高分子膜ならば大抵のものがその表面をラビングすることにより配向能を付与できる。

【0025】上記配向膜は、その上に塗設された円盤状化合物がディスコティック液晶を形成した時の配向方向を決定する作用がある。但し、ディスコティック液晶の配向は円盤状化合物の一次構造にも依存するため、その組み合わせを最適化する必要がある。次に、一旦配向をしたディスコティック液晶分子は基板面とある角度 θ を

$$\text{式(1)} \quad 10 \leq \{ (n_x + n_y) / (2 - n_z) \} \times d \leq 600 \quad (\text{nm})$$

を満たす状態である。但し n_x 、 n_y はフィルム面内の互いに直交する主屈折率で、 n_z はフィルムの厚み方向の主屈折率である。 $n_x = n_y$ が好ましいが、 n_x と n_y の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分

$$\text{式(2)} \quad 20 \leq \{ (n_x + n_y) / (2 - n_z) \} \times d \leq 300 \quad (\text{nm})$$

を満たす状態である。該高分子フィルムは溶液流延法または溶融押出し法で製膜されるが、一般に溶液流延法では幅や長さが規制された状態での溶媒蒸発によって面配向がおこり、溶融押出し法では延伸によって面配向がおこる。式(1)や(2)のように、比較的低レターデーションに工業的に制御するためには、固有複屈折値が0.05以下の素材が必要である。具体的にはゼオネックス（日本ゼオン）、ARTON（日本合成ゴム）、フジタック（富士写真フィルム）などの商品名で売られている素材から形成されたフィルムが好ましい。

【0027】次に本発明の密着改良層について述べる。高分子フィルムと配向膜との密着を達成するために

(1) 表面活性化処理をしたのち、直接配向膜を塗布して密着力を得る方法と、(2) 一旦この表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗層を設け、この上に配向膜を塗布する方法との二法があり、例えばDr. K. Keller編集のScience and Technology (VCH, 1993)に種々の方法が知られている。又、下塗層の構成としても種々の工夫が行われており、第1層として高分子フィルムによく密着する層（以下、下塗第1層と略す）を設け、その上に第2層として配向膜とよく密着する親水性の樹脂層（以下、下塗第2層と略す）を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する単層法とがある。

【0028】(2)の下塗法については、重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビ

もって配向するが、1成分系では斜め配向の角度は配向膜の種類によってあまり変化せず、ディスコティック液晶分子固有の値をとることが多い。また、ディスコティック液晶分子2種以上を混合するとその混合比によりある範囲内の傾斜角調整ができる。従って、斜め配向の傾斜角制御にはディスコティック液晶種の選択、更には2種以上のディスコティック液晶分子を混合するなどの方法が有効である。

【0026】本発明の光学補償シートに用いる高分子フィルムは光透過率が良好であることに加えて、式(1)の面配向レターデーションを有していることが必要になる。

である。具体的には、

$$|n_x - n_y| / |n_x - n_z| \leq 0.2$$

であれば実用上問題はない。また、更に好ましくは、

ニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体、クロロエチルビニルエーテル-アクリル酸エステル共重合体、ポリクロロブレン、などの含ハロゲン合成樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン、ポリ-1,2-ブタジエン、などの α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルエーテル共重合体、エチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体およびこれらの共重合体とハロゲン含有樹脂とのブレンド品、アクリル酸メチルエステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エチルエステル-スチレン共重合体、メタクリル酸メチルエステル-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル-スチレン共重合体、メチクリル酸ブチルエステル

ースチレン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリ- α -クロルアクリル酸メチル、ポリアクリル酸メトキシエチルエステル、ポリアクリル酸グリシジルエステル、ポリアクリル酸ブチルエステル、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステルアクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合体、などの如きアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-フマル酸ジメチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリ-p-キシリレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフタレート、3 酢酸セルロース、酪酸セルロース、酪酢酸セルロース、セルロースフタレート、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、メトキシメチル-6-ナイロン、ナイロン6、10ポリカプラミド、ポリ-N-ブチル-ナイロン-6ポリエチレンセバケート、ポリブチレングラタレート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンアジペートテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリジエチレングリコールテレフタレート、ポリエチレンオキシベンゾエート、ビスフェノールA-イソフタレート、ポリアクリロニトリル、ビスフェノールA-アジペート、ポリヘキサメチレン-m-ベンゼンジスルホンアミド、ポリテトラメチレンヘキサメチレンカーボネート、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレンメチレンビス-4-フェニレンカーボネート、ビスフェノールA-ポリカーボネート等のオリゴマーもしくはポリマーなどがあり（これらについてはE. H. Immergut "Polymer Handbook" IV 187-231、Interscience Pub. New York 1966などに詳しい）下塗第2層では主としてゼラチンに

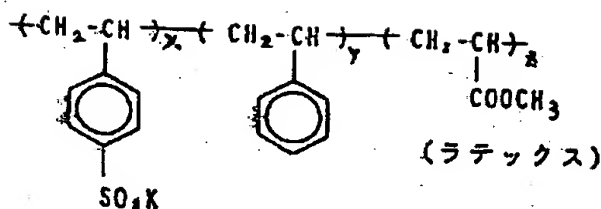
ついてその特性が検討されてきた。

【0029】単層法においては、高分子フィルムを膨張させ、親水性下塗ポリマーと界面混合させることによって良好な密着性を達成する。本発明に使用する親水性下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。ゼラチンとしては、いわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体及び変性ゼラチン等当業界で一般に用いられているものはいずれも用いることができる。これらのゼラチンのうち、最も好ましく用いられるのは石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンである。これらのゼラチンは、その作製工程における種々の不純物、例えば0.01~20000ppmの金属類（Na, K, Li, Rb, Ca, Mg, Ba, Ce, Fe, Sn, Pb, Al, Si, Ti, Au, Ag, Zn, Niなどの金属、及びそのイオンなど）、イオン（F, Cl, Br, I, 硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、アンモニウムイオンなど）を含有していてもよい。特に石灰処理ゼラチンにおいてはCa, Mgイオンを含有するのは当業界では常識であり、その含有量も10~3000ppmと非常に幅広いが、下塗塗布性能上1000ppm以下が好ましく、更に好ましくは500ppm以下である。本発明の密着改良層に用いられる化合物の具体例を下記に挙げる。

【0030】

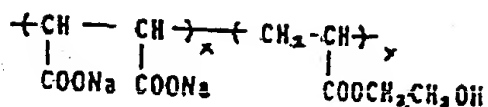
【化5】

P-1



$$x : y : z = 25 : 60 : 15$$

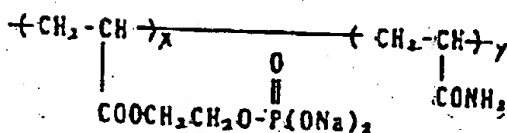
P-2



$$x : y = 70 : 30$$

(平均分子量 4.5万)

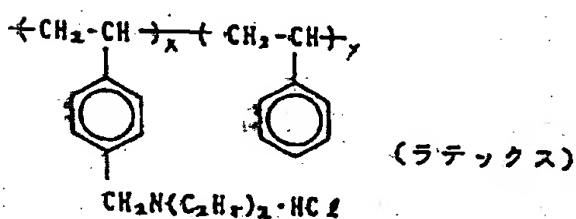
P-3



$$x : y = 50 : 50$$

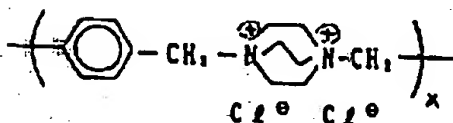
(平均分子量 1.2万)

P-4



$$x : y = 30 : 70$$

P-5



平均分子量 1万

【0031】その他、下塗液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、顔料、塗布助剤等である。本発明の下塗層には公知の種々のゼラチン硬化剤を用いることができる。ゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、エピクロルヒドリン樹脂、ポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂（特公昭49-26580、特開昭51-3619号）、シアヌクロリド系化合物（例えば、特開昭47-6151号、同47-33380号、同54-25411号、特開昭56-130740号に記載の化合物）、ビニルスルホンあるいはスルホン系化合物（例えば、特公昭47-24259号、同50-35807号、特開昭49-24435号、同53-41221号、同59-18

944号に記載の化合物）、カルバモイルアンモニウム塩系化合物（例えば、特公昭56-12853号、同58-32699号、特開昭49-51945号、同51-59625号、同61-9641号、に記載の化合物）、アミジニウム塩系化合物（例えば、特開昭60-225148号に記載化合物）、カルボジイミド系化合物（例えば、特開昭51-126125号、同52-48311号に記載の化合物）、ピリジニウム塩系化合物（例えば、特公昭58-50699号、特開昭52-54427号、特開昭57-44140号、同57-46538号に記載の化合物）、その他ベルギー特許第825、726号、米国特許第3、321、313号、特開昭50-38540号、同52-93470号、同56-43353号、同58-113929号に記載の化合物などを挙げることができる。

【0032】本発明の下塗層には、透明性を実質的に損なわない程度に無機または、有機の微粒子をマツト剤として含有させることができる。無機の微粒子のマツト剤としてはシリカ (SiO_2)、二酸化チタン (TiO_2)、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを使用することができる。有機の微粒子マツト剤としては、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン、米国特許第4、142、894号に記載されている処理液可溶性のもの、米国特許第4、396、706号に記載されているポリマーなどを用いることができる。これらの微粒子マツト剤の平均粒径は0.01~10 μm のものが好ましい。より好ましくは、0.05~5 μm である。また、その含有量は0.5~600 mg/m^2 が好ましく、更に好ましくは、1~400 mg/m^2 である。

【0033】本発明に係わる下塗液は、一般に良く知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、或いは、米国特許第2、681、294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。所望により、米国特許第2、761、791号、同3、508、947号、同2、941、898号、及び同3、526、528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253ページ(1973年、朝倉書店発行)などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することが出来る。

【0034】グロー放電処理を用いると、単層系において下塗液中にバラクロルフェノールとかレゾルシンなどのエッチング溶剤を用いなくても支持体と乳剤層との十分な密着力をえることができる。有機溶剤系であれば、メタノールなどの低沸点溶剤主体の組成でよく、乾燥負荷に問題なければ、水系でもよい。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

富士写真フィルム(株)製トリアセチルセルロース(厚み100 μm 、 $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d = 70\text{nm}$)のロールフィルムの一方の側にゼラチン層(0.1 μm)を塗設し、反対側の面にP-6で示す化合物を塗設し、その上に粒径0.1 μm のシリカを含むジアセチルセルロースを塗設したロールフィルムを得た。次に塗設したゼラチン層の上にアルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、110℃の温風で30秒間乾燥させた後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。この配向膜上に、前記円盤状化合物TE-8③が10wt%、イルガキュア907(商品名、日本チバガイギー(株)製)が0.1wt%となるようにメチルエチルケトン中に溶かした液をスピンコーターにより32

00rpmで塗布して、1 μ 厚の円盤状化合物を含む層を有したフィルムを作成した。このフィルムを150℃に設定された恒温槽に5分間入れてディスコティック液晶を形成、熱成させた後に、引き続き150℃の条件下で水銀灯(400ワット)を2分間照射し、室温まで放冷する事により、光学補償シートを得た。

【0036】実施例2

三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネート:ユーピロン(厚み100 μm 、 $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d = 34\text{nm}$)のロールフィルムの両面に以下に示す方法でグロー放電処理(Gと表示)を行った。グロー放電処理は、まず断面が直径2cmの円柱状の長さ40cmの棒状電極を10cm間隔に4本絶縁板上に固定した。この電極板を真空タンク内に固定し、この電極面から15cm離れ、電極面に正対するように幅30cmの該フィルムを2秒間の表面処理が行われるように走行させた。フィルムが電極を通過する直前に、フィルムが直径50cmの温度コントローラー付き加熱ロールに3/4周接触するように加熱ロールを配置し、さらに加熱ロールと電極ゾーンの間フィルム面に熱電対温度計を接触させることによりフィルム面温度を115℃にコントロールした。真空槽内の圧力は0.15 Torr、雰囲気気体中の H_2O 分圧は80%で行った。放電周波数は30KHz、出力2500W、処理強度は0.5KV \cdot A \cdot 分/ m^2 で行った。真空グロー放電電極は特願平5-147864記載の方法に従った。放電処理後の支持体が巻き取られる前に表面温度が30℃になるように、直径50cmの温度コントローラー付き冷却ロールに接触させ巻き取った。

【0037】次に実施例1と同様にロールフィルムの一方の側にゼラチン層(0.1 μm)を塗設し、反対側の面にP-5で示す化合物を塗設し、その上に粒径0.1 μm のシリカを含むジアセチルセルロースを塗設したロールフィルムを得た。次に塗設したゼラチン層の上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、110℃の温風で30秒間乾燥させた後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。この配向膜上に前記円盤状化合物TE-8③とTE-8⑤を重量比4対1で混合したものを塗設(1.0 μm)した後、145℃まで昇温、熱処理しディスコティック液晶を形成、熱成させた後室温まで急冷し、光学補償シートを得た。

【0038】比較例1

ゼラチン層を塗設せず、トリアセチルセルロース上に直接配向膜を塗設する事以外は実施例1と同様にして、光学補償シートを得た。

【0039】比較例2

グロー放電処理及びゼラチン層(0.1 μm)の塗設をしない事以外は実施例2と同様にして、光学補償シートを得た。

【0040】液晶の異常光と常光の屈折率の差と液晶セ

ルのギャップサイズの積が480nmでねじれ角が90°のTN型液晶セルに実施例1・2及び比較例1・2で得た光学補償シートを図5のように装着し、液晶セルに対して0V~5Vの40Hz矩形波における透過率

(T)の角度依存性を大塚電子製LCD-5000によって測定した。液晶セル表面の法線方向からコントラスト比(T_{1V}/T_{5V})が10を示す位置までの角度を視野角と定義し、上下左右の視野角を求め、光学補償シートを全く装着しない該TN型液晶セルを比較対象として比べた。なお、図5において矢印は光学補償シートにおけるラビング方向、また液晶セルにおけるラビング方向を表している。図5において光学補償シートの円盤状化合物層は2枚とも液晶セル側に存在している。実施例1、2の光学補償シートはTN型液晶セルの視野角を大幅に広げることができ、また80℃500時間の耐熱試験においても剥がれや割れは発生しなかった。これに対し、比較例1、2の光学補償シートは、80℃500時間の耐熱試験において剥がれ、割れが発生した。また、面配向レターデーションが式(1)を満たすフィルムを用いた、実施例1、比較例1の光学補償シートの方が実施例2、比較例2の光学補償シートよりも視野角改善効果が大きかった。

【0041】

【発明の効果】本発明により透明高分子フィルムと配向膜との間の密着を改良する事ができ、TN型LCDの視野角を格段に広げることのできる光学補償シートを工業

的に提供する事ができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶セルに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図2】液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図3】光学補償シートの使用例を示した図である。

【図4】TN液晶セルに電圧をかけたときの液晶分子配列モデル図、及びその光学特性を近似した図である。

【図5】実施例・比較例における視角特性を測定した時の偏光板の偏光軸、液晶セルのラビング方向、光学補償シート配向膜のラビング方向の関係を示した図である。

【符号の説明】

TNC：TN型液晶セル

A、B：偏光板

PA、PB：偏光軸

L0：自然光

L1、L5：直線偏光

L2：液晶セルを通った後の変調光

L3、L4：楕円偏光

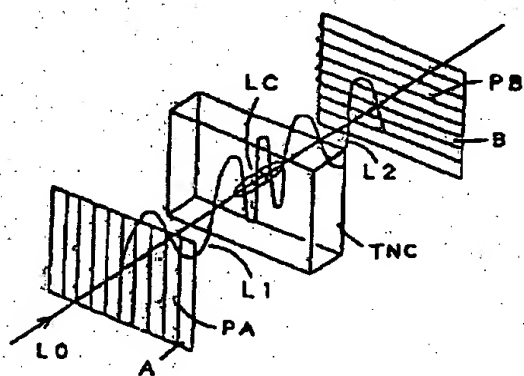
LC：TN型液晶セルに十分に電圧を印加した時の液晶分子の配列状態

RF1、RF2：光学補償シート

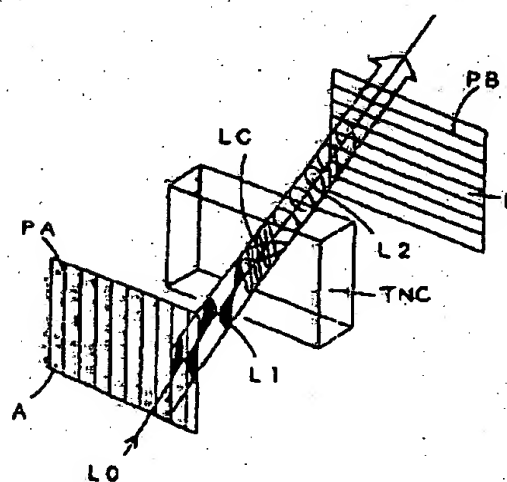
BL：バックライト

R1、R2：光学補償シートのラビング方向

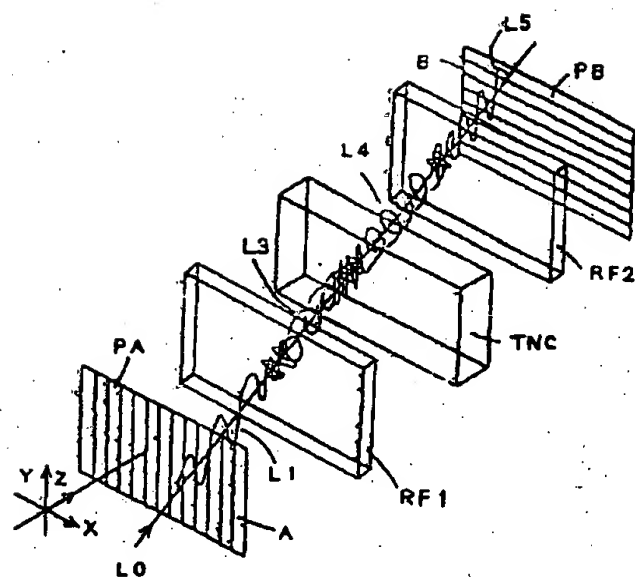
【図1】



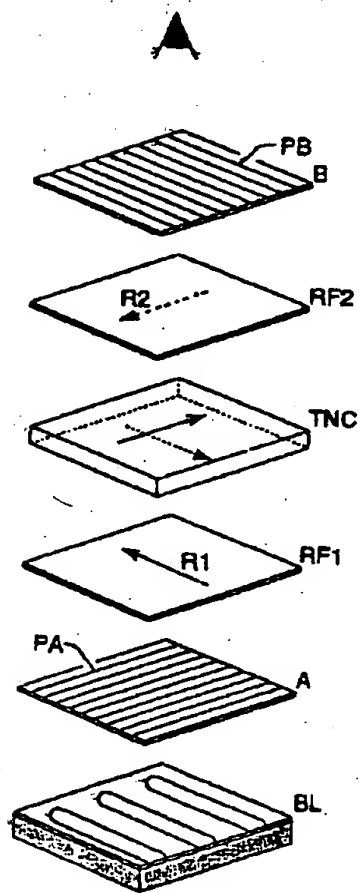
【図2】



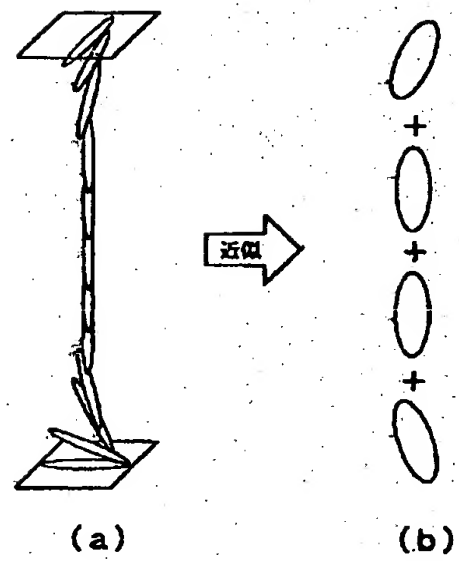
【图3】



【图5】



【图4】



【手続補正書】

【提出日】平成6年11月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

富士写真フィルム（株）製トリアセチルセルロース（厚み $100\mu\text{m}$ 、 $\{(n_x+n_y)/2-n_z\} \times d=70\text{nm}$ ）のロールフィルムの一方の側にゼラチン層（ $0.1\mu\text{m}$ ）を塗設し、反対側の面にP-5で示す化合物を塗設し、その上に粒径 $0.1\mu\text{m}$ のシリカを含むジアセ

チルセルロースを塗設したロールフィルムを得た。次に塗設したゼラチン層の上にアルキル変性ポパール（クラレ（株）製MP-203）を塗布し、 110°C の温風で30秒間乾燥させた後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。この配向膜上に、前記円盤状化合物TE-8⑧が $10\text{wt}\%$ 、イルガキュア907（商品名、日本チバガイギー（株）製）が $0.1\text{wt}\%$ となるようにメチルエチルケトン中に溶かした液をスピンコーターにより 3200rpm で塗布して、 1μ 厚の円盤状化合物を含む層を有したフィルムを作成した。このフィルムを 150°C に設定された恒温槽に5分間入れてディスコティック液晶を形成、熟成させた後に、引き続き 150°C の条件下で水銀灯（400ワット）を2分間照射し、室温まで放冷する事により、光学補償シートを得た。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.